

일반강연 2-1

솔-젤 및 화학증착법에 의하여 제조된 실리카막의 기체 투과 특성

남석우, 이회준, 하홍용, 홍성안
한국과학기술연구원 화공연구부

Gas permeation properties of SiO₂ membranes formed by sol-gel and CVD techniques

S.W. Nam, H.J. Lee, H.Y. Ha and S-A. Hong,
Division of Chemical Engineering, KIST

서론

무기막을 기체 분리 및 분리막 반응기에 적용하려면 특정 기체에 대한 선택도 뿐만 아니라 절대 투과 속도 또한 높아야 한다. 막막 담지 무기막은 다공성 지지체를 사용하여 그 위 또는 그 기공 내에 선택적 투과성을 지니는 막을 합성한 형태로서, 되도록 얇은 선택적 투과막을 지지체에 제조함으로써 투과도를 향상시킬 수 있다. 고온에서 수소에 투과성이 있는 실리카막의 경우 기공의 크기가 4nm 정도인 다공성 유리를 지지체로 하여 화학증착법으로 제조하는 연구가 많이 수행되어 왔으며 [1,2], 400°C 이상의 온도에서 막을 통한 수소의 투과도는 0.1 cm³[STP]/min-atm-cm² 수준이었다. 본 연구에서는 실리카 담지 무기막의 수소 투과성 향상을 위하여 기공의 크기가 다공성 유리보다 큰 다공성 알루미늄을 지지체로 사용하였으며, 이 지지체의 기공 내부에 솔-젤 및 화학증착법에 의하여 실리카 막을 합성하고 고온에서의 기체 투과 특성을 살펴보았다.

실험

다공성 알루미늄 지지체는 슬립 캐스팅 방법에 의하여 한 쪽 끝이 막힌 튜브의 형태로 제작하였다. 제조된 다공성 알루미늄의 평균 기공 크기는 0.1 μm로 기공 분포는 비교적 좁은 범위에 국한되어 있었고, 기공을 40% 정도로 나타냈다.

다공성 알루미늄의 기공 내에 실리카 막을 제조하기 위하여 먼저 솔-젤 방법을 사용하였다. 코우팅 용 솔은 TEOS를 알칼리 용액 내에서 가수 분해시켜 제조하였으며, TEOS와 NH₄OH 수용액을 1시간 정도 격렬하게 교반시켜 가수 분해 반응이 완결된 후 투석막을 이용하여 증류수로 암모니아와 솔-젤 반응시 부산물로 생성되는 알콜을 투석-제거하였다. 투석 후 HNO₃를 첨가하여 코팅에 적합한 pH 값인 2.0이 되도록 하였다. 다공성 알루미늄 지지체 표면에 실리카 막을 형성시키기 위하여 가압 솔-젤 코우팅(pressurized sol-gel coating)법을 사용하였다. 30일 숙성시킨 pH 2.0의 실리카 솔(0.45 M)을 다공성 알루미늄 튜브의 내부에 채우고, 질소로 300 kPa의 압력을 가하여 2 시간 가압 코우팅을 수행하여 알루미늄 기공 내부에 gel 층을 형성시켰으며, 건조 후 500~700°C에서 열처리하여 10~100 μm 두께의 막을 제조하였다.

솔-젤 방법으로 실리카 막을 알루미늄 지지체 내에 제조한 후 다시 화학증착법으로 치밀한 실리카 막을 형성시켰다. 다음과 같이 700°C에서 SiCl₄의 가수분해 반응을 이용하였으며,



전구체인 SiCl₄는 다공성 알루미늄 관의 내부로, H₂O는 다공성 알루미늄의 외부로 각각 공급되어, 두 반응물이 기공을 통하여 서로 반대 방향으로 확산되고, 반응하여 SiO₂ 막을 형성시키는 반대 방향 반응물 주입에 의한 막 형성법(opposing-reactants film deposition)을 사용하였다. 반응물은 포화조에서 기화되어 운반 기체와 함께 반응기로 공급되었다. 운반 기체로는 고순도 질소를 사용하였으며, SiCl₄의 경우 zeolite trap을 통과시켜 수분을 제거한 후 사용하였다. 각 운반 기체 중의 반응물의 농도는 H₂O의 경우 12%, SiCl₄는 13%로 일정하게 유지하였다.

막 제조 후 유량계 및 G.C.(HP 5890 II)를 이용하여 막을 통한 수소, 질소 혼합 기체의 투과도 및 선택도를 측정하였다. 투과도는 압력 차가 1기압일 때 지지체의 바깥 단위 면적을 통과하는 기체의 유량으로 정의하였다.

결과 및 고찰

가. 다공성 알루미늄을 통한 기체의 투과 특성

다공성 알루미늄 튜브와 비다공성 알루미늄관을 접합한 후 다공성 알루미늄을 통한 기체의 투과도를 측정하였다. 막 양 면의 압력차에 따른 H₂ 및 N₂의 투과도를 살펴본 결과 두 기체는 압력차가 증가함에 따라 투과도가 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 막을 통한 기체의 투과 과정이 Knudsen 확산의 지배를 받을 경우에는 압력차와는 관계없이 기체의 투과도는 일정해야 한다. 따라서 다공성 알루미늄을 통한 기체의 흐름에 Knudsen 확산 현상 이외에 viscous flow에 의한 영향이 나타나고 있음을 알 수 있었다.

나. 솔-젤법으로 제조된 실리카 막의 기체 투과 특성

솔-젤 방법으로 다공성 알루미늄의 기공 내에 실리카 막을 형성시킨 후 막의 한 쪽 면에 10%H₂/N₂ 혼합 기체를 상압에서 공급하고 반대 쪽을 진공 펌프로 10torr 이하의 압력을 유지시키면서 투과되어 나오는 기체의 유량 및 조성을 측정하였다. 투과되어 나오는 수소의 조성은 300℃에서 17% 이상이었으며, 투과량은 온도가 증가할 수록 감소하였다. 혼합 기체의 투과 실험으로부터 산출한 수소/질소의 투과도 비는 3.6 정도였으며, 개별 기체를 따로 사용하여 측정한 투과도 비도 3.7 정도이었다. 막을 통한 기체의 투과 과정이 Knudsen 확산의 지배를 받을 경우에는 수소/질소의 투과도비는 3.7이며, 따라서 솔-젤 방법으로 제조된 실리카 막을 통하여는 Knudsen 확산 현상이 지배적으로 일어나고 있음을 알 수 있다.

다. 화학증착법으로 제조된 실리카 막의 기체 투과 특성

솔-젤 방법으로 다공성 알루미늄의 기공 내에 실리카 막을 형성시킨 후 다시 SiCl₄의 가수 분해 반응을 이용하여 치밀한 실리카 막을 제조하였다. 막 제조 과정 중 일정 시간 증착을 수행한 후 막을 통한 수소, 질소 및 헬륨의 투과를 측정하였다. 700℃에서 증착 반응이 진행됨에 따라 질소의 투과도는 급격히 감소하다가 반응 2시간 후에는 질소가 거의 투과되지 않았다. 그러나 수소의 투과도는 700℃에서 0.1cm³[STP]/min-atm-cm² 정도였으며, 헬륨의 투과도는 수소보다 높았다. 700℃에서 실리카막을 합성한 후, 막을 통한 기체의 투과도를 여러 온도에서 측정한 결과 온도가 증가함에 따라 수소 및 헬륨의 투과도는 증가하였으며, activated diffusion 현상이 일어나는 것으로 미루어 치밀한 실리카막이 제조되었음을 알 수 있었다.

결론

기공의 크기가 0.1μm인 다공성 알루미늄을 제조하고 이 지지체의 기공 내부에 솔-젤 및 화학증착법에 의하여 실리카 막을 합성하였다. 다공성 알루미늄을 통한 기체의 흐름은 Knudsen 확산 및 viscous flow의 지배를 받으나, 솔-젤 방법으로 실리카 막이 제조되면 Knudsen 확산이 지배적으로 일어났다. 화학증착을 이용하여 실리카 막을 합성한 결과 온도가 증가함에 따라 수소 및 헬륨의 투과도가 증가하는 activated diffusion 현상이 일어났다. 그러나 제조된 막을 통한 수소의 투과도는 0.1cm³[STP]/min-atm-cm² 정도로 분리 목적으로 사용하기에는 투과도가 아직 낮아 향후 보다 좁은 범위에서 실리카막을 제조하는 연구가 수행되어야 함을 알았다.

참고 문헌

1. H. Y. Ha, S. W. Nam and S. A. Hong and W. K. Lee, J. Membrane Sci., 85 (1993) 279.
2. M. Tsapatsis, S. J. Kim, S. W. Nam and G. R. Gavalas, Ind. Eng. Chem. Res., 30 (1991) 2152.